

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Elena Shcherbachenko

Charakterizace organozlatných sloučenin  
Characterization of organogold compounds

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce: prof. Mgr. Jana Roithová, Ph.D.

Praha, 2014

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 30. května 2014

Podpis

Elena Shcherbachenko

## Abstrakt

Geminálně diaurované komplexy jsou důležitými reakčními intermediáty při některých reakcích katalyzovaných zlatem, a proto jsou v současné době předmětem výzkumu. Cílem předkládané bakalářské práce bylo studium vlivu elektronové struktury aryl ligandu na stabilitu komplexu s dvouelektronovou třicentrickou vazbou  $\text{Au}_2\text{C}$ . Série geminálně diaurovaných komplexů byla získána reakcí zlatného komplexu  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  ( $\text{IPr}$  = 1,3-Bis(2,6-di-iso-propylfenyl)imidazol-2-yliden) s arylboronovými kyselinami  $\text{ArB}(\text{OH})_2$  nesoucími různé substituenty na benzenovém jádře ( $\text{Ar}$  = *para*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , *para*- $\text{NCC}_6\text{H}_4$ , *para*- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *para*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ , *para*- $\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$ , *meta*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , *meta*- $\text{NCC}_6\text{H}_4$ , *meta*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ , *ortho*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , *ortho*- $\text{NCC}_6\text{H}_4$ , *ortho*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ).

Hmotnostní spektrometrie (MS) byla hlavní experimentální metodou této práce. Prahové energie ( $AE$ ) fragmentace geminálně diaurovaných komplexů byly odhadnuté pomocí metod MS/MS. Získané energie byly vyneseny do grafu oproti odpovídajícím Hammettovým  $\sigma$ -konstantám pro posouzení korelace elektronové struktury ligandu a stability vazby  $\text{Au}_2\text{C}$ .

Bylo zjištěno, že struktura zlatného komplexu odvozeného od kyanofenylboronové kyseliny neodpovídá geminálně diaurovanému komplexu, ale C,N-dizlatnému komplexu a neobsahuje vazbu  $\text{Au}_2\text{C}$ .

**Klíčová slova:** *zlatná katalýza, aurofilicita, arylboronové kyseliny, reakční intermediáty, geminální diaurace, elektrosprejová ionizace, hmotnostní spektrometrie*

## Abstract

Geminally diaurated complexes are important intermediates involved in some of the gold catalyzed reactions and therefore they have become a subject of the current research. The aim of this thesis was to assess the influence of electronic structure of an aryl ligand on the stability of gold complexes with three-center-two-electron interaction  $\text{Au}_2\text{C}$ . A series of geminally diaurated complexes was obtained by a reaction of gold complex  $[(\text{IPr})\text{Au}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  (IPr = 1,3-bis(2,6-di-iso-propylphenyl)imidazol-2-ylidene) with arylboronic acids  $\text{ArB}(\text{OH})_2$  bearing different substituents at the aryl group (Ar = *para*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , *para*- $\text{NCC}_6\text{H}_4$ , *para*- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *para*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ , *para*- $\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$ , *meta*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , *meta*- $\text{NCC}_6\text{H}_4$ , *meta*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ , *ortho*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , *ortho*- $\text{NCC}_6\text{H}_4$ , *ortho*- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ).

Mass spectrometry (MS) was used as the main experimental method in this study. Appearance energies (AE) for the fragmentation of geminally diaurated complexes were estimated by the methods MS/MS. The obtained energies were plotted against the corresponding Hammett  $\sigma$ -constants to assess the correlation between the electronic structure of a given aryl ligand and the stability of the  $\text{Au}_2\text{C}$  bond.

It was found that structures of gold complexes derived from the cyanophenylboronic acids do not correspond to the geminally diaurated complexes but to the C,N-digold complexes that do not contain the  $\text{Au}_2\text{C}$  bond.

**Key words:** *gold catalysis, aurophilicity, arylboronic acid, reaction intermediates, geminal diauration, electrospray ionization, mass spectrometry*

## Obsah

Abstrakt .....	3
Abstract .....	4
Použité zkratky .....	6
1. Úvod .....	7
2. Cíle práce .....	8
3. Přehled problematiky .....	9
3.1 Katalýza zlatem .....	9
3.2 Hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací (ESI-MS) ve studiu reakční katalýzy .....	12
4. Výsledky a diskuse .....	15
4.1 Série experimentů s <i>para</i> -substituovanými fenyloboronovými kyselinami .....	15
4.2 Série experimentů s <i>meta</i> - a <i>ortho</i> -substituovanými fenyloboronovými kyselinami .....	18
4.3 Diskuse .....	22
5. Experimentální část .....	25
5.1 Obecné postupy a chemikálie .....	25
5.2 Příprava reakční směsi .....	26
6. Závěr .....	27
7. Poděkování .....	28
8. Literatura .....	29

## **Použité zkratky**

*AE* – prahová energie (appearance energy)

*CID* – disociace indukovaná srážkou (collision induced dissociation)

*Dipp* – 2,6-di-iso-propylfenyl

*ESI* – elektrosprejová ionizace (electrospray ionization)

*IPr* – 1,3-Bis(2,6-di-iso-propylfenyl)imidazol-2-yliden

*Me* – methyl

*MS* – hmotnostní spektrometrie

*NCE* – normalizovaná kolizní energie

*NMR* – nukleární magnetická rezonance

## 1. Úvod

Nižší spotřeba energie, vyšší rychlost a vyšší selektivita reakce jsou vlastnosti, díky kterým je katalýza jednou z klíčových technologií současné chemie. Je to velmi důležité téma nejen pro chemiky ale pro celou společnost.<sup>1</sup>

Jedna z hlavních inovativních oblastí výzkumu v poslední době je katalýza zlatem za homogenních podmínek. Stále se objevují její nové aplikace v syntéze a rozšiřují se poznatky o mechanismech katalýzy.

Naprostá většina těchto reakcí je založena na aktivaci substrátu pouze jedním kationtem zlata. Následující předpoklady o možné aktivaci substrátu dvěma zlatnými kationty otevřely inovativní syntetické perspektivy pro chemiky.<sup>2</sup>

Katalytický cyklus mechanismu duální aktivace zahrnuje geminálně diaurované intermediáty. Tyhle sloučeniny jsou pozoruhodně stabilní, což může mít použití v zlatné katalýze obecně. Ukazuje se, že tendence alkynového substrátu podstoupit geminální diauraci závisí na povaze přistupujícího nukleofilu a na použitém zdroji zlata.

Tvorba stabilních *gem*-diaurovaných produktů může částečně inaktivovat katalyzátor a proto při práci s drahými ušlechtilými kovy by tento proces měl být brán do úvahy. To poskytuje půdu pro budoucí optimalizace katalýzy zlatem.<sup>3</sup>

## 2. Cíle práce

Cíle mé bakalářské práce jsou následující:

1. Připravit geminálně diaurované arény z arylboronových kyselin
2. Využít techniky hmotnostní spektrometrie ke stanovení prahových energií ( $AE$ ) disociace diaurovaných komplexů
3. Provést korelaci získaných energií s odpovídajícími Hammettovými  $\sigma$ -konstantami pro studium vlivu ligandu na stabilitu vazby  $Au_2C$

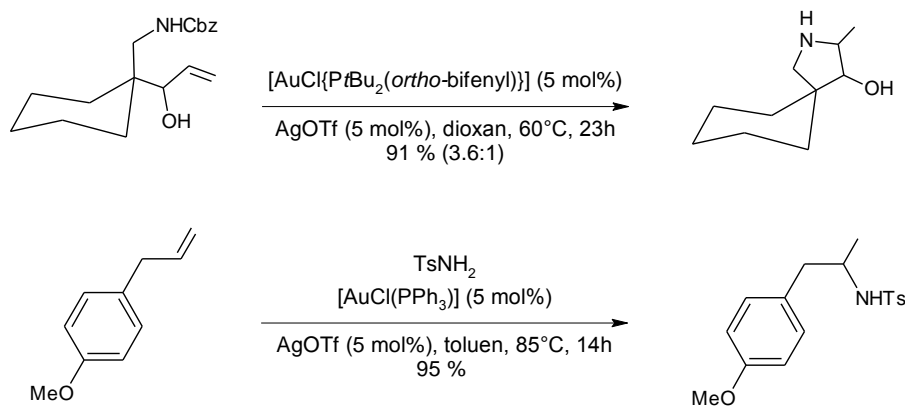


### 3. Přehled problematiky

#### 3.1 Katalýza zlatem

Homogenní katalýza zlatem je inovativní, prudce se rozvíjející oblast chemie. Je vysoce selektivní, používá se jako prostředek pro výrobu hodnotných chemikálií v menším rozsahu, umožňuje práci za mírných podmínek. Komplexy a soli zlata se ukázaly jako efektivní katalyzátory pro elektrofilní aktivaci alkynů vůči adici nukleofilů.<sup>4,5</sup>

V poslední době bylo vyvinuto mnoho nových aplikací v syntéze, jako karboxylace karbo- a heterocyklů,<sup>6</sup> nebo redox-neutrní cross-couplingy.<sup>2,7</sup> Soli zlata v zásadě mohou aktivovat všechny C-C- $\pi$  systémy. Hydroaminace alkenů za katalýzy zlatem, například, probíhá s vysokou enantioselektivitou a za mírných podmínek (Schéma 1).<sup>8</sup>



**Schéma 1.** Inter- a intramolekulární hydroaminace olefinů za katalýzy zlatem. Cbz=benzyloxykarbonyl. Ts=para-toluensulfonyl. OTf=trifluoromethansulfonát.<sup>8</sup>

Některé reakce poskytují různé produkty v závislosti na oxidačním stavu katalyzátoru. Příkladem je syntéza fenantrenu. Za použití  $\text{AuCl}_3$  probíhá Friedel-Craftsova hydroarylace trojné vazby. V případě katalýzy elektronově bohatším  $\text{AuCl}$  reakce běží přes jiné meziprodukty a vede k tvorbě polohového izomeru (Schéma 2).<sup>8</sup>

Katalýza zlatem poutá pozornost chemiků už více než 10 let. Inovace ale převládaly v oblasti aktivace molekul substrátu jedním kationtem zlata, ve většině případů v jednojadrných zlatných komplexech. Teprve nedávno byly získány přesvědčivé důkazy o reakcích katalyzovaných mechanismem duální aktivace.<sup>2,9</sup>

Při duální aktivaci se jeden kation zlata váže  $\sigma$ -vazbou na terminální alky v substrátu, druhý je  $\pi$ -koordinován. Ve většině případů reakce probíhá přes intermediát s jedním alkynem  $\sigma$ -vázaným na jeden zlatný komplex a jiným alkynem  $\pi$ -koordinovaným na druhý zlatný komplex. Jako příklad lze uvést katalyzovanou reakci s mechanismem duální aktivace a C-H-

aktivace alkylového postranního řetězce vedoucí k tvorbě benzofulvenů byl navržen následující katalytický cyklus (Schéma 3).<sup>2</sup>

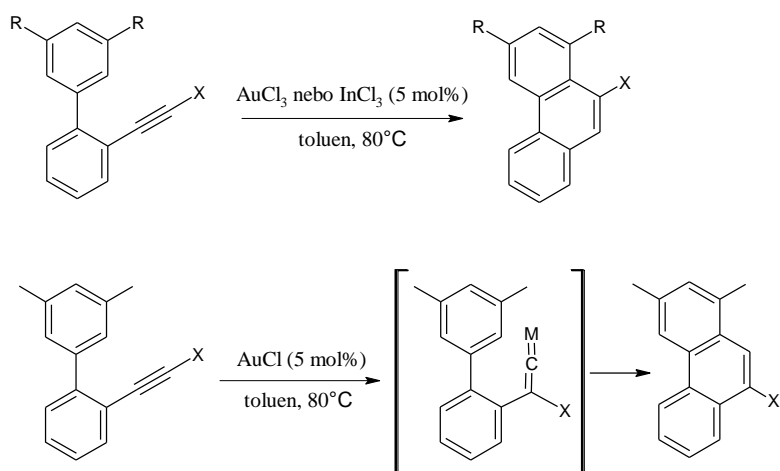


Schéma 2. Ukázka odlišného katalytického chování  $\text{Au(I)}$  a  $\text{Au(III)}$ .<sup>8</sup>

Cyklus začíná tvorbou zlatného acetylidu **A**, následně  $\pi$ -koordinace druhého zlatného komplexu na jinou trojnou vazbu aktivuje systém pro elektrofilní atak v  $\beta$ -poloze (intermediát **B**). Vytváří se meziprodukt **C**, který dvěma možnými cestami vede k **D**, a ten po eliminaci  $[\text{Au}]^+$  poskytuje meziprodukt **E**. Ten je v rovnováze s *gem*-diaurovaným **F**. Posledním krokem je přenos katalyzátoru.<sup>2</sup>

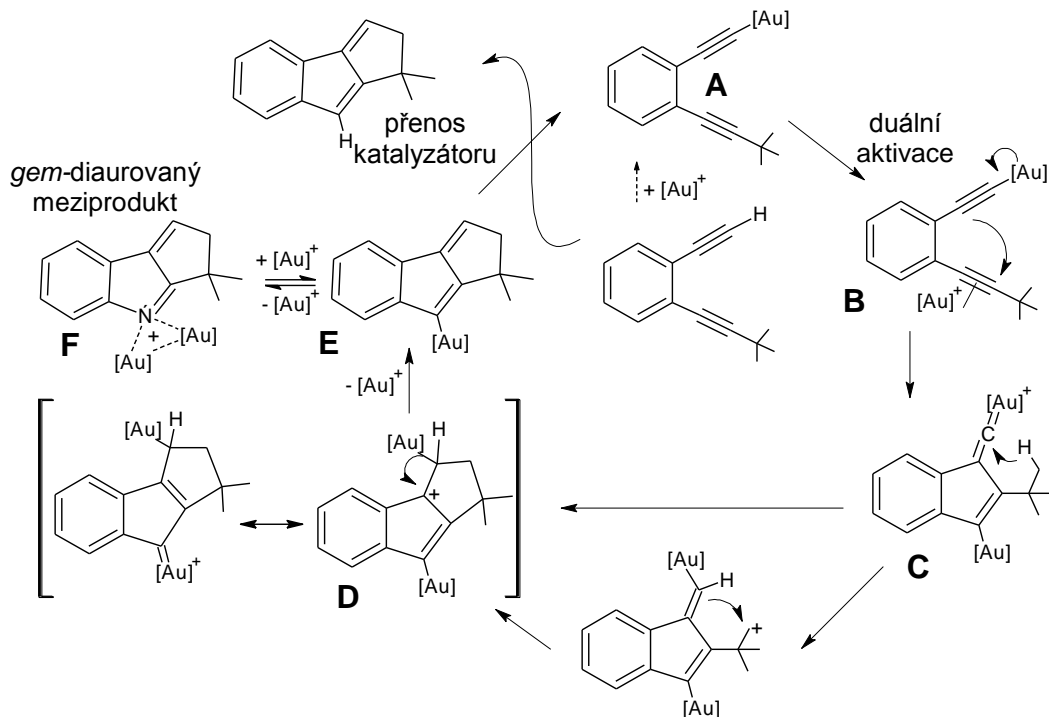


Schéma 3. Duální aktivace při tvorbě benzofulvenů.<sup>2</sup>

Zájem vědců vzbudily *gem*-diaurované sloučeniny. Vazba mezi dvěma atomy zlata a atomem uhlíku je v nich elektronově deficitní a je stabilizována aurofilní interakcí.<sup>10,11</sup> V poslední době bylo vyvinuto několik nových metod přípravy diaurovaných sloučenin.<sup>10</sup> Grayovou skupinou byla navržena metoda syntézy geminálně diaurovaných arénů z arylboronových kyselin. Reakce probíhá bez použití stříbrných soli, Brønstedových kyselin nebo Grignardových sloučenin. Je rychlá a s vysokým výtěžkem.<sup>12</sup>

První geminálně diaurované aromatické systémy byly připraveny Nesmejanovem a jeho skupinou v sedmdesátých letech minulého století.<sup>11</sup> Stále se spekuluje o roli diaurovaných intermediátů v katalýze.<sup>2</sup> Rovnováha mezi vinyl/arylgold(I) meziproduktem a diaurovaným intermediátem je velmi citlivá.<sup>2</sup> Pro studium faktorů, které ji ovlivňují, byly skupinou Gagného vybrány dizlatné aryl komplexy s Au<sub>2</sub>C vazbou, vzhledem k jejich dostupnosti a snadné modifikovatelnosti na rozdíl od analogických vinyl komplexů. Vliv substituentů **X** a aniontů **Y**<sup>-</sup> byl studován na reakci ukázané na obrázku č. 4. Ph<sub>3</sub>PAu-aryl komplexy byly produktem reakce [Ph<sub>3</sub>PAuCl] a odpovídajících Grignardových činidel (Schéma 4).<sup>13</sup>

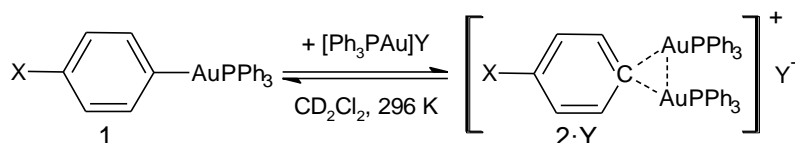


Schéma 4. Rovnováha mezi arylzlatným meziproduktem a diaurovaným intermediátem.<sup>13</sup>

Dizlatné sloučeniny jsou stabilní v pevném stavu, ale pomalu se rozkládají v roztoku CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Výtěžky reakcí byly stanoveny pomocí <sup>1</sup>H NMR. V situaci s Y = CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> diaurované struktury nevznikaly (Tab. 1). Plná konverze byla dosazena při Y = NTf<sub>2</sub>. Tento trend naznačuje, že vícekoordinující anionty inhibují vznik dizlatných struktur. V případě **1b** a **1c** jsou ligandy elektronově chudé a dizlatné struktury byly detegovány jenom pro slabě koordinující anionty. To podporuje představu dvoelektronové třicentrické elektronově chudé vazby Au<sub>2</sub>C a to, že tato vazba také záleží na typu aniontu.<sup>13</sup>

Vznik dizlatných struktur je zvýhodněn pro anionty s menší schopností ke koordinaci, elektronově bohaté aryly (a vinyly) mají tendenci k tvorbě méně reaktivních diaurovaných komplexů.<sup>13</sup>

Tab. 1. Rovnováha mezi arylzlatným meziproductem a diaurovaným intermediátem.<sup>13</sup>

	(2·Y) [%]			
	Y	X=OCH <sub>3</sub> (1a)	X=H (1b)	X=CF <sub>3</sub> (1c)
1	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0±1	0±1	0±1
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	0±1	0±1	0±1
3	<i>para</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	12±2	6±1	0±1
4	<i>ortho</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	1±1	0±1	0±1
5	CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	41±1	8±2	0±1
6	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	88±1	73±1	6±1
7	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	100±1	100±1	93±3

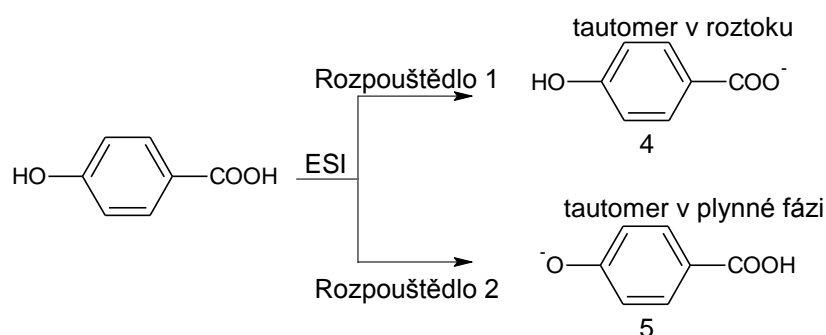
### 3.2 Hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací (ESI-MS) ve studiu reakční katalýzy

Metoda ESI-MS nalézá uplatnění při výzkumu organických a katalytických reakcí, které zahrnují iontové intermediáty. Její použití jako nástroje pro přímé monitorování reakcí katalyzovaných kovy bylo poprvé předloženo P. Chenem a jeho spolupracovníky.<sup>14</sup> Gimbert a jeho skupina pomocí ESI-MS detegovali dvoujaderné zlatné komplexy a prokázali, že acetylid zlata má vynikající afinitu k  $\pi$ -koordinaci na LAu<sup>+</sup> fragment.<sup>2</sup> Výhodou pro studium katalýzy je také vysoká citlivost a velký dynamický rozsah hmotnostní spektrometrie, protože některé složky jsou v roztoku zastoupeny pouze v malých koncentracích.<sup>15</sup>

Metoda elektrosprejové ionizace je jedna z nejužitečnějších technik pro převedení iontů z roztoku do plynné fáze, běžně je používána pro zjištění kvalitativního složení reakční směsi.<sup>16</sup> Poprvé byla metoda ESI použita v hmotnostní spektrometrii J. B. Fennem a jeho spolupracovníky. J. B. Fenn používal hmotnostní spektrometrii pro výzkum v oblasti biomolekul a za svoji práci byl oceněn Nobelovou cenou v roce 2002.<sup>15,17</sup> V procesu je vzorek pumpován prostřednictvím kapiláry ke zdroji ESI, ve kterém se pod vysokým napětím tvoří sprej z malých kapiček, které se následně desolvatují a transportují přes vyhřívanou kapiláru do vakua.<sup>14,15</sup>

Zásadní otázkou výzkumu v oblasti ESI-MS je korelace mezi kondenzovanou a plynnou fází. Změny v koncentraci, solvatace, pH, atd. při postupném odpařování kapiček mohou výrazně ovlivňovat výsledky, a proto je důležité věnovat procesu ESI náležitou pozornost.<sup>14,18</sup> I když je to velmi citlivá metoda, problémem může být taky to, že neutrální molekuly v ESI-

MS jsou detegovány mnohem méně efektivně než iontové částice v roztoku již existující. Podmínky ionizace a elektrochemické procesy v ESI mohou také výrazně ovlivnit MS-spektra. Existence vodíkových vazeb v roztoku, na rozdíl od plynné fáze, usnadňuje migraci protonů.<sup>19</sup> V důsledku omezené solvatace reakčních center v plynné fázi mohou taky nastat procesy, které jsou jinak nemožné v kondenzované fázi. Problémy mohou nastat i při odběru vzorků z roztoku. Kyselina *p*-hydroxybenzoová v roztoku při disociaci odštěpuje proton z karboxylové skupiny, v plynné fázi z hydroxylové. V ESI je disociace závislá na použitém rozpouštědle (např. acetonitril nebo methanol/voda) a v plynné fázi se pak vyskytují buď ionty **4** nebo **5** (Schéma 5).



**Schéma 5.** Rozdílné deprotonované formy *p*-hydroxybenzoové kyseliny generované ESI v různých rozpouštědlech.<sup>1</sup>

Možné vysvětlení tohoto jevu je to, že v protickém rozpouštědle (methanol/voda), na rozdíl od aprotického, se v rámci ESI zdroje objevují vratné kroky protonace a deprotonace. V případě použití pro analytické účely je důležité mít na paměti, že i když ESI je jemný způsob ionizace, chemické reakce v nabitých kapičkách mohou být výrazně urychlené, což může ovlivnit výsledky.<sup>14</sup>

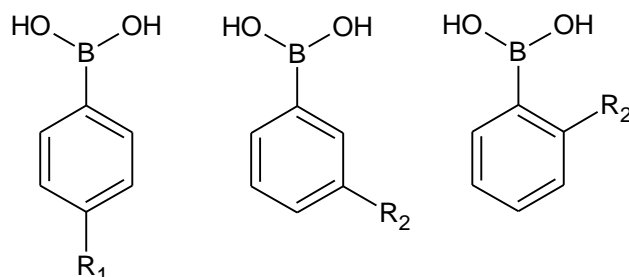
Přes všechny popsané komplikace může ESI-MS poskytnout užitečné poznatky pro reakce v kondenzované fázi, pro objasnění základních kroků a mechanismů. V naší skupině byla pomocí ESI-MS prozkoumána adice methanolu na alkyn za katalýzy zlatem. Reakce byla provedena pro 1-fenylpropyn za použití  $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$  jako katalyzátoru. Komplex  $[\text{Au}(\text{PhCCMe})(\text{PMe}_3)]^+$  (**G**) byl detegován ESI-MS reakční směsí v methanolu. Byl detegován také signál malé intenzity, který odpovídal komplexu mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a produktem adice methanolu na  $\text{PhCCMe}$  (**H**). V dalším experimentu byla reakční směs v  $\text{CD}_3\text{OD}$  ponechána 1 hodinu, následně zředěna na dvojitý objem  $\text{CH}_3\text{OH}$  a hned sledována ESI-MS. U spekter zaznamenaných hned po smíchání, měl dominantní intenzitu pík odpovídající  $[\text{D}_3]\text{-G}$  komplexu, po 20 minutách bylo dosaženo poměru 1:1 intenzit piků  $[\text{D}_3]\text{-G}$  a **G**. Tímto experimentem bylo prokázáno, že **G** je meziprodukt přítomný v roztoku, a není

tvořen v procesu ESI. Stejný experiment taky potvrzuje, že meziprodukt **H** odpovídá komplexu mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a produktem adice methanolu na PhCCMe, protože na začátku byl detegován jenom  $[\text{D}_4]$ –značený komplex. Po delším čase byly pozorovány také produkty adice  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  a  $\text{CH}_3\text{OD}$ , ale po 20 minutách stále nebylo dosaženo poměru intenzit 1:1. To znamená, že **G** se vytváří rychleji než **H**, takže nemůže být získán z **H** deprotonací a následnou komplexací s  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ , naopak **H** může být vytvořen z **G** hydrolyzou. Dále pomocí NMR experimentů a teoretických výpočtů bylo zjištěno, že adice methanolu na trojnou C-C vazbu probíhá mechanismem duální aktivace, ve kterém trojná vazba je aktivována koordinací se zlatným katalyzátorem a methanol se aduje ve formě zlatného methanolátu.<sup>9</sup>

ESI-MS je možné použít i pro on-line monitorování účinků vyskytujících se v časovém rozpětí několika minut až hodin, a lze je snadno kombinovat s různými jinými technikami. V kombinaci s MS/MS experimenty umožňuje získat informaci o struktuře mateřského iontu z fragmentů získaných po jeho kolizní aktivaci (CID).<sup>14,16</sup> Data získané MS/MS experimenty mohou být taky použity pro vytváření Hammettových grafů.<sup>20</sup>

## 4. Výsledky a diskuse

Reakční směs byla připravena smícháním příslušné substituované fenylboronové kyseliny (Obr. 1) a zlatného komplexu  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  v 1 ml dichlormethanu (Schéma 6). Pro měření byla reakční směs zředěna acetonem.



Obr. 1. Vybrané fenylboronové kyseliny  $\text{R}_1 = -\text{NO}_2, -\text{CN}, -\text{Cl}, -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_2 = -\text{NO}_2, -\text{CN}, -\text{CH}_3$ .

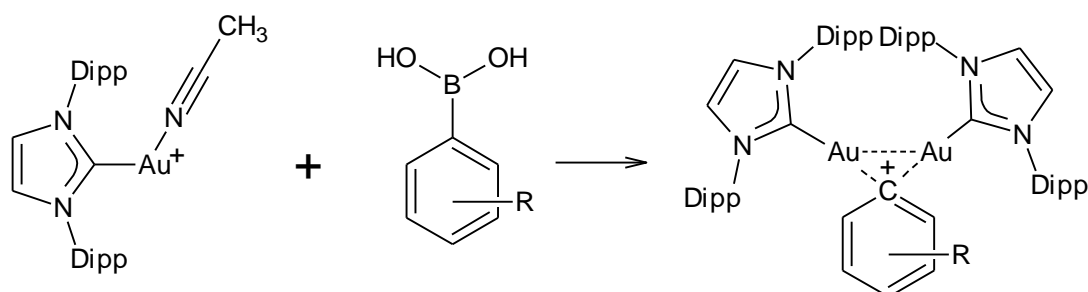


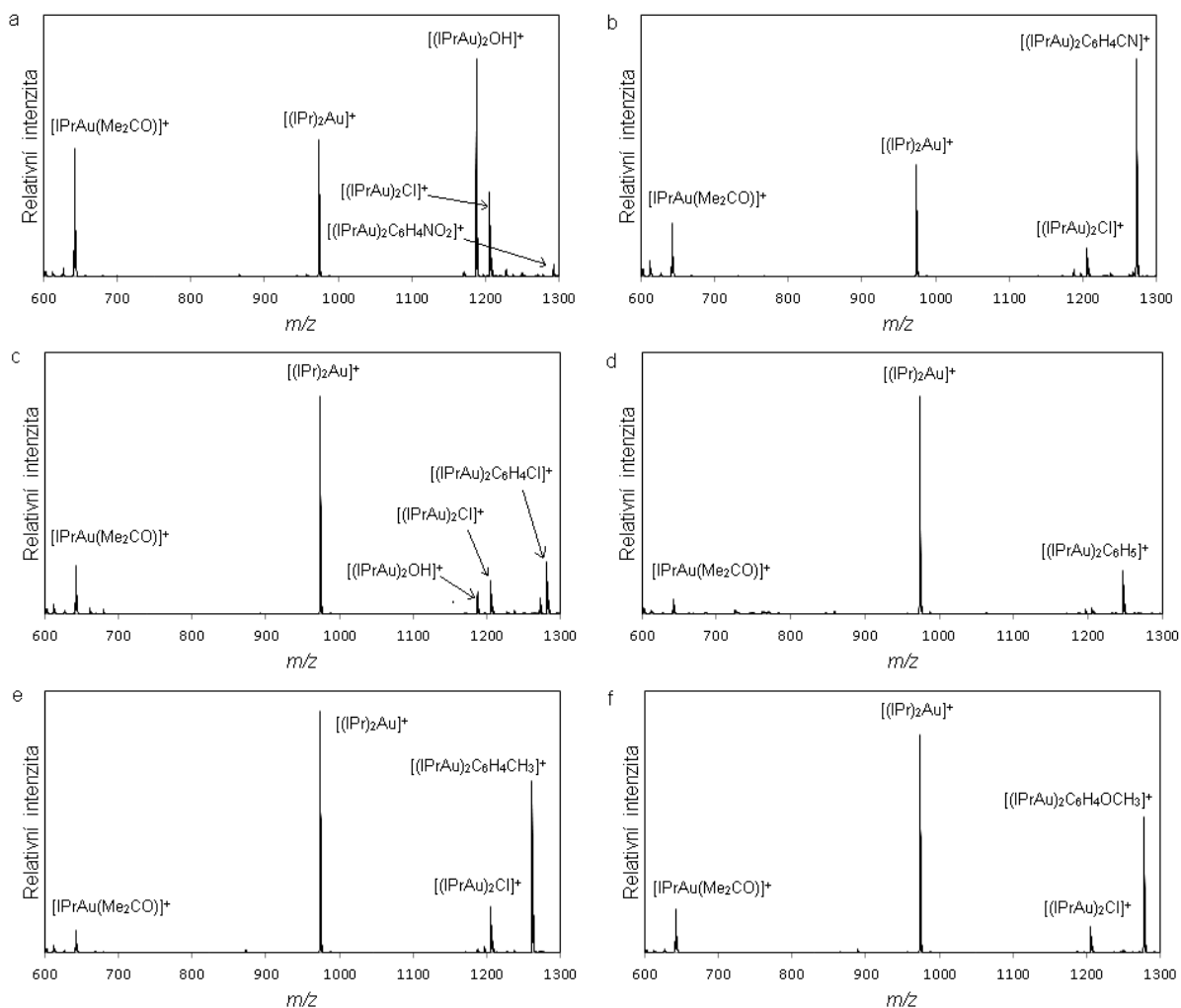
Schéma 6. Příprava *gem*-diaurovaných sloučenin (Dipp = 2,6-diisopropylfenyl).

### 4.1 Série experimentů s *para*-substituovanými fenylboronovými kyselinami

Zdrojová hmotnostní spektra reakčních směsí s *para*-substituovanými kyselinami získané ESI-MS jsou na obrázku č. 2. Spektra se liší poměrem intenzit jednotlivých píků a hmotností *gem*-diaurovaného kationtu. V tabulce č. 2 je přehled nejintenzivnějších píků a odpovídajících  $m/z$ .

Tab. 2. Nejintenzivnější píky na zdrojových spektrech.

Kationt	$m/z$	Kationt	$m/z$
$[(\text{IPrAu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$	1292	$[(\text{IPrAu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$	1277
$[(\text{IPrAu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}]^+$	1272	$[(\text{IPrAu})_2\text{Cl}]^+$	1205
$[(\text{IPrAu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$	1281	$[(\text{IPrAu})_2\text{OH}]^+$	1187
$[(\text{IPrAu})_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$	1247	$[(\text{IPr})_2\text{Au}]^+$	973
$[(\text{IPrAu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^+$	1261	$[\text{IPrAu}(\text{Me}_2\text{CO})]^+$	643

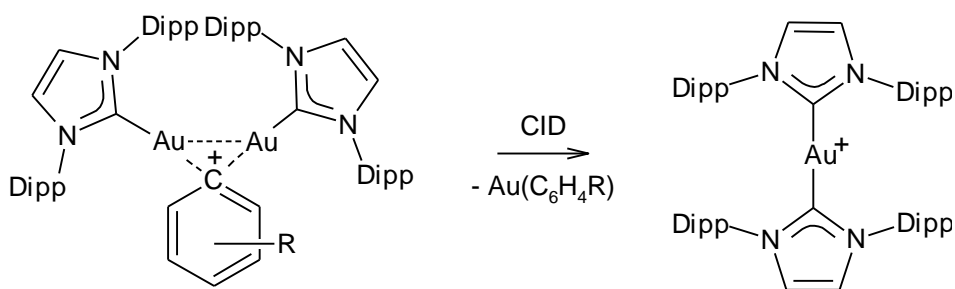


**Obr. 2.** Zdrojová ESI spektra reakčních směsí. a)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{para-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , b)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{para-NCC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , c)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{para-ClC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , d)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ , e)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{para-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , f)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{para-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ .

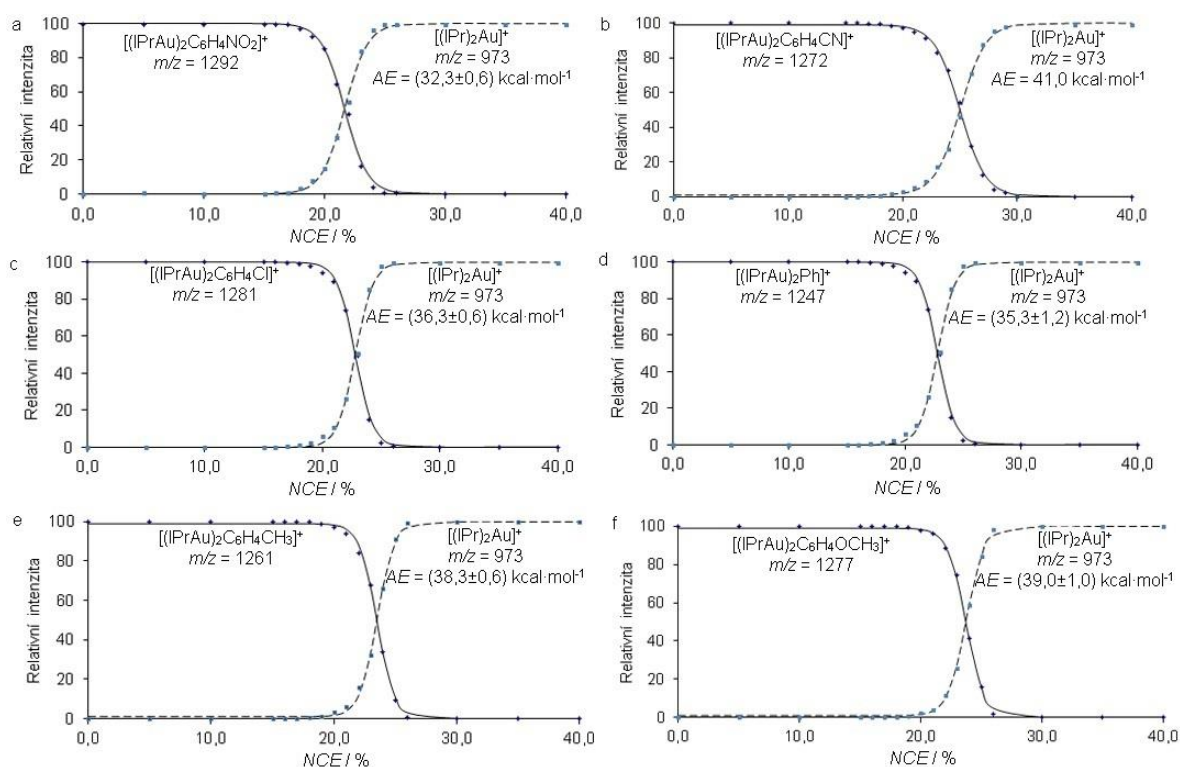
Pro CID experimenty byl vybírán *gem*-diaurovaný kationt. Sledovala se jeho fragmentace v závislosti na použité kolizní energii v rozmezí 0 až 40% normalizované kolizní energie (*NCE*). Kationt podléhá fragmentaci na  $[(\text{IPr})_2\text{Au}]^+$  za disociace vazby  $\text{Au}_2\text{C}$  (Schéma 7). Výsledkem experimentů jsou rozpadové křivky (Obr. 3).

Z rozpadových křivek byly odvozeny prahové energie (*AE*) v jednotkách *NCE* a převedeny do absolutní energetické škály. Tyto hodnoty byly srovnány s Hammettovými  $\sigma$ -konstantami (Tab. 3).





**Schéma 7.** CID *gem*-diaurovaných sloučenin (Dipp = 2,6-diisopropylfenyl).



**Obr. 3.** Rozpadové diagramy *gem*-diaurovaných kationtů. a)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{para-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$ , b)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{para-C}_6\text{H}_4\text{CN})]^+$ , c)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{para-C}_6\text{H}_4\text{Cl})]^+$ , d)  $[(\text{IPrAu})_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , e)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{para-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$ , f)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{para-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]^+$ .

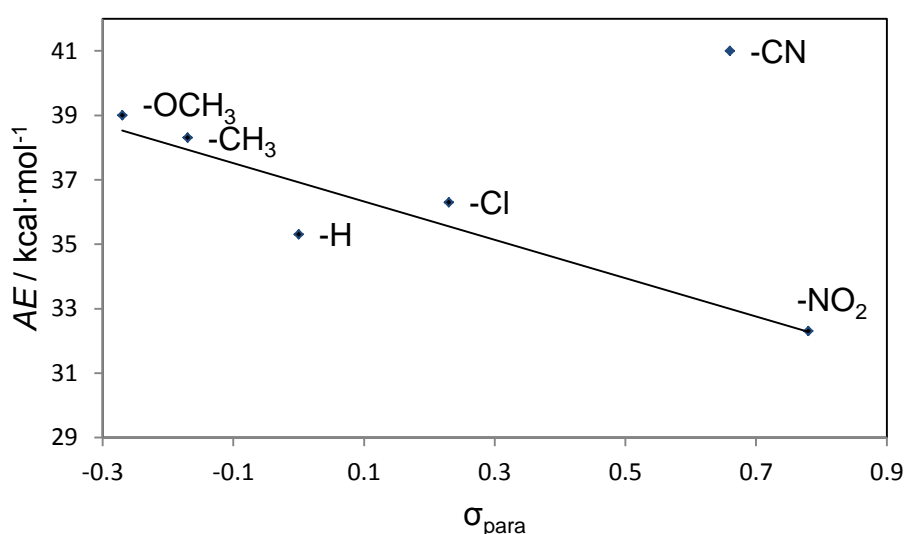
**Tab. 3.** Získané hodnoty *AE* a  $\sigma$ -konstanty<sup>21</sup> pro *para*-substituované vzorky

-R	$\sigma_{\text{para}}$	<i>AE</i> / kcal·mol <sup>-1</sup>
-NO <sub>2</sub>	0,78	32,3 ± 0,6
-CN	0,66	41,0
-Cl	0,23	36,3 ± 0,6
-H	0,00	35,3 ± 1,2
-CH <sub>3</sub>	-0,17	38,3 ± 0,6
-OCH <sub>3</sub>	-0,27	39,0 ± 1,0

Rozsah, ve kterém se pohybují hodnoty  $AEs$ , je závislý na povaze substituentu na benzenovém jádře.  $AEs$  byly vyneseny do grafu oproti odpovídajícím hodnotám  $\sigma_{para}$  (Graf 1).

Sklon proložené lineární regrese nasvědčuje, podle očekávání, že sloučeniny s elektron-donorovým substituentem jsou stabilnější.  $AE$  získaná pro zlatný komplex odvozeného od kyanoarylboronové kyseliny nekoreluje s odpovídající  $\sigma$ -konstantou. Její hodnota je mnohem vyšší než očekávaná.

Graf 1. Hammetův graf pro *para*-substituované vzorky.

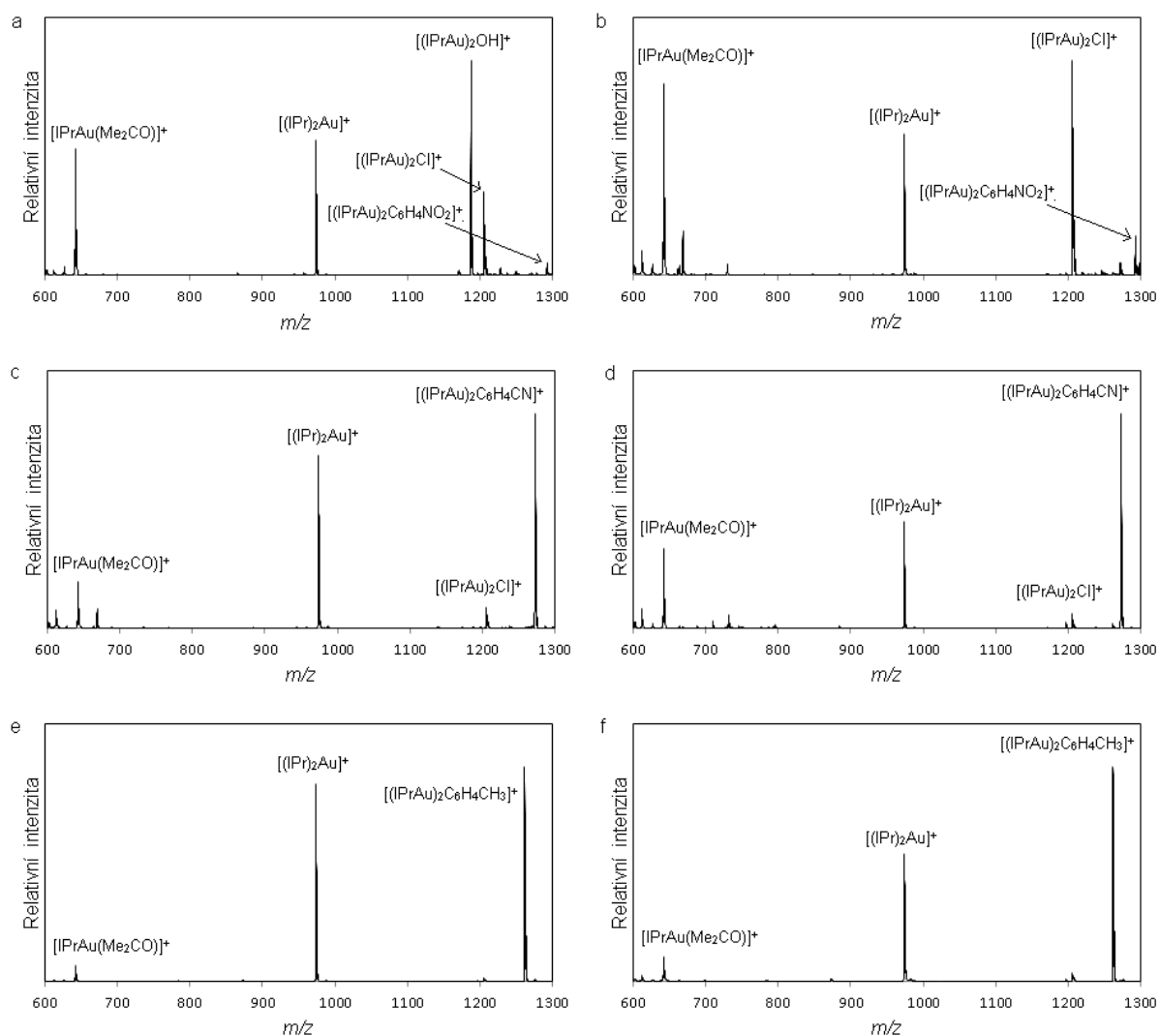


#### 4.2 Série experimentů s *meta*- a *ortho*-substituovanými fenyloboronovými kyselinami

Pro ověření, jestli při změně polohy substituentu bude kationt  $[(\text{IPrAu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}]^+$  stále vychýlen z korelační řady, byl stejný experiment proveden s *meta*- a *ortho*- substituovanými vzorky.

Pro měření byly vybrány jedna fenyloboronová kyselina se substituentem s vyšší schopností k donaci elektronů ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ ) a jedna fenyloboronová kyselina se substituentem s nižší schopností k donaci elektronů ( $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ ) v porovnání s kyano skupinou.

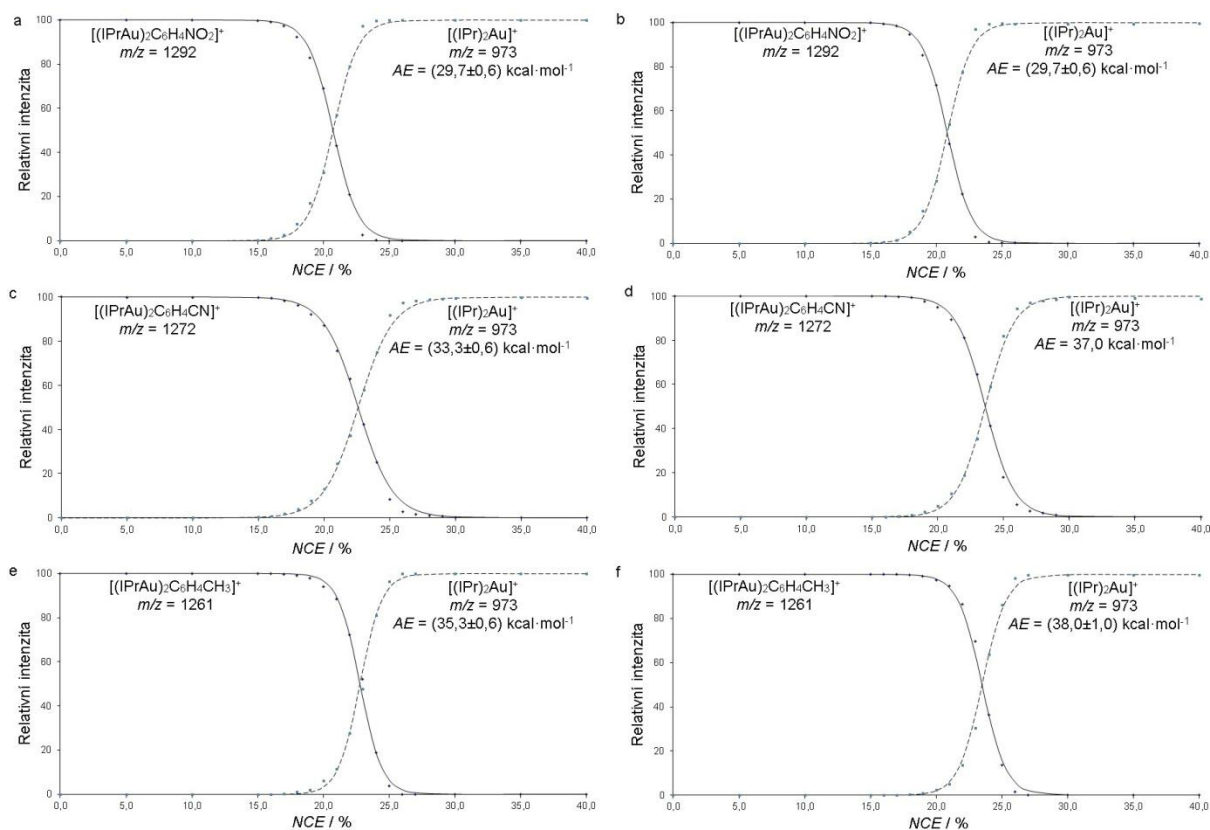
Zdrojová hmotnostní spektra reakčních směsí získané ESI-MS jsou podobné spektrům s *para*-substituovanými kyselinami a jsou na obrázku č. 4. Spektra se liší poměrem intenzit jednotlivých píků a hmotností *gem*-diaurovaného kationtu. V tabulce č. 2 je přehled nejintenzivnějších píků a odpovídající  $m/z$ .



**Obr. 4.** Zdrojová ESI spektra reakčních směsí. a)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{meta-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , b)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{ortho-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , c)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{meta-NCC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , d)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{ortho-NCC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , e)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{meta-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , f)  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4 + \text{ortho-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ .

Pro CID experimenty byl vybírán *gem*-diaurovaný kationt. Sledovala se jeho fragmentace v energetickém rozmezí 0 až 40% normalizované kolizní energie (*NCE*). Kationt podléhá fragmentaci na  $[(\text{IPr})_2\text{Au}]^+$  za disociace vazby  $\text{Au}_2\text{C}$  (Schéma 7). Výsledkem experimentů jsou rozpadové křivky (Obr. 5).

Z rozpadových křivek byly odvozeny prahové energie (*AE*) v jednotkách *NCE* a převedeny do absolutní energetické škály. Tyto hodnoty byly srovnány s Hammettovými  $\sigma$ -konstantami (Tab. 4, 5).



**Obr. 5.** Rozpadové diagramy *gem*-diaurovaných kationtů. a)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{meta-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$ , b)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{ortho-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$ , c)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{meta-C}_6\text{H}_4\text{CN})]^+$ , d)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{ortho-C}_6\text{H}_4\text{CN})]^+$ , e)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{meta-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$ , f)  $[(\text{IPrAu})_2(\text{ortho-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$ .

Tab. 4. Získané hodnoty  $AE$  a  $\sigma$ -konstanty<sup>21</sup> pro *ortho*-substituované vzorky

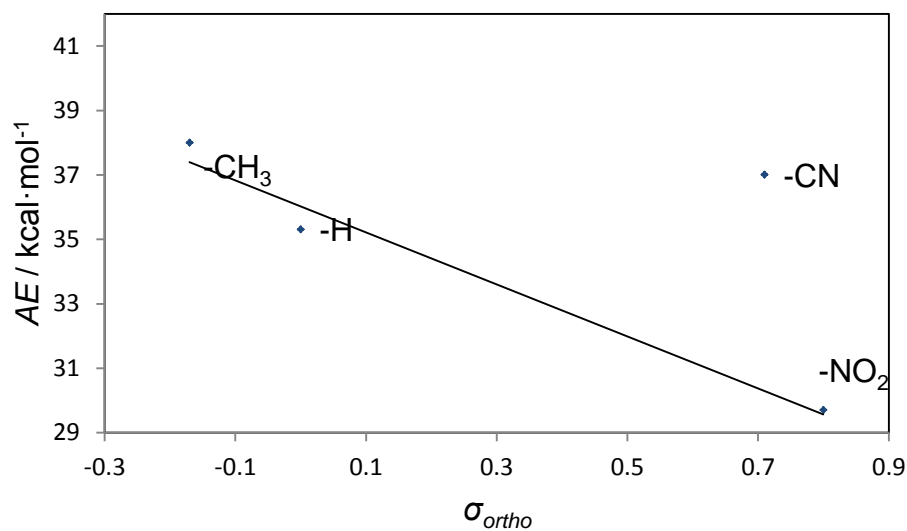
-R	$\sigma_{ortho}$	$AE_{ortho} / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$(AE_{para} - AE_{ortho}) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
-NO <sub>2</sub>	0,8	$29,7 \pm 0,6$	2,6
-CN	0,71	37,0	4,0
-CH <sub>3</sub>	-0,17	$38,0 \pm 1,0$	0,3

Tab.5. Získané hodnoty  $AE$  a  $\sigma$ -konstanty<sup>21</sup> pro *meta*-substituované vzorky

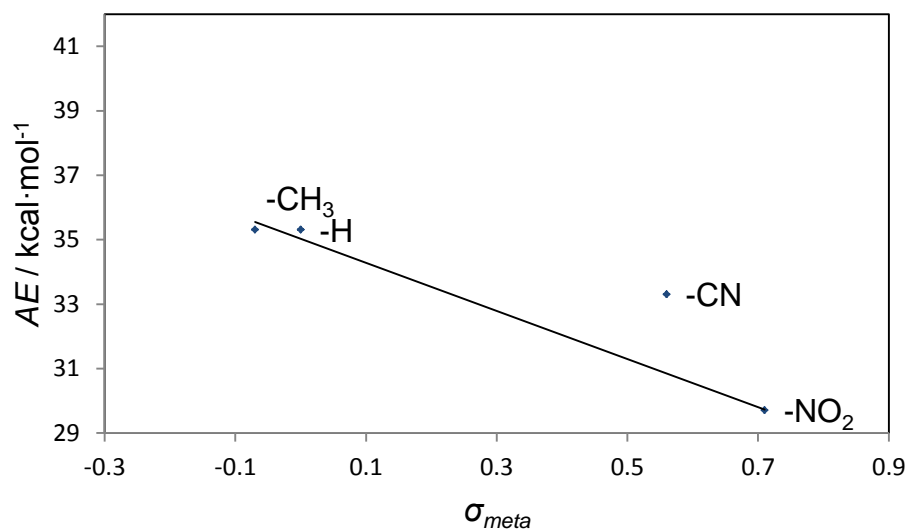
-R	$\sigma_{meta}$	$AE_{meta} / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$(AE_{para} - AE_{meta}) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
-NO <sub>2</sub>	0,71	$29,7 \pm 0,6$	2,6
-CN	0,56	$33,3 \pm 0,6$	7,7
-CH <sub>3</sub>	-0,07	$35,3 \pm 0,6$	3,0

Získané hodnoty  $AE$  byly vyneseny do grafu oproti odpovídajícím  $\sigma$ -konstantám (Graf 2, 3).

Graf 2. Hammetův graf pro *ortho*-substituované vzorky.



Graf 3. Hammetův graf pro *meta*-substituované vzorky.



V případě *meta*-CN substituovaného vzorku hodnota  $AE$  koreluje s hodnotami pro substituenty *meta*- $\text{CH}_3$  a *meta*- $\text{NO}_2$ , u *ortho*-CN substituovaného vzorku je zase patrné odchýlení, ale menší než u *para*-CN substituovaného vzorku.

### 4.3 Diskuse

Dizlatné struktury obsahují třicentrickou elektronově chudou vazbu  $\text{Au}_2\text{C}$ . Stabilita těchto sloučenin je závislá na elektronové struktuře arylového ligandu. Fenyloboronové kyseliny vybrané pro studium vytvářely s komplexem  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  *gem*-diaurovaný komplex, ve kterém jsou dva atomy zlata navázané na jeden uhlík benzenového jádra. Substituenty na benzenovém jádře ovlivňují elektronovou strukturu jádra, a tím pádem i stabilitu vazby  $\text{Au}_2\text{C}$ . Už z intenzit píků ve zdrojových hmotnostních spektrech bylo vidět, že některé z těchto *gem*-diaurovaných kationtů mají omezenou stabilitu.

Pomocí CID experimentů se tyto předpoklady ověřily. Získané hodnoty  $AE$  se pohybovaly v rozmezí 29 až 41  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Rozsah, ve kterém se pohybovaly hodnoty  $AE$  odpovídal očekávané závislosti na povaze substituentu na benzenovém jádře. Sklon proložené lineární regrese na Hammettovém grafu potvrzuje, že sloučeniny s elektron-donorovým substituentem jsou stabilnější.

U kationtu  $[(\text{IPrAu})_2(\textit{para}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$  skupina  $-\text{NO}_2$  mezomerním efektem odebrává elektronovou hustotu z atomu uhlíku, který je součástí vazby  $\text{Au}_2\text{C}$ , a destabilizuje ji (Schéma 8).

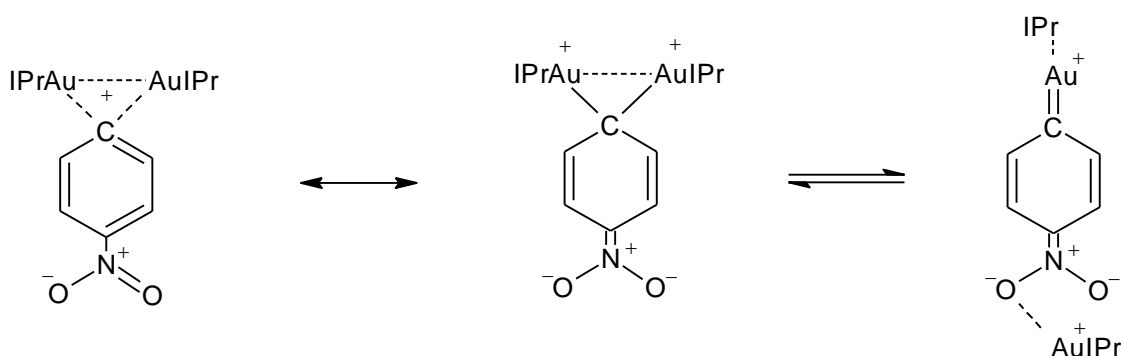


Schéma 8. Rezonanční struktury kationtu  $[(\text{IPrAu})_2(\textit{para}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$ .

Skupina  $-\text{OMe}$  má kladný mezomerní efekt a v případě kationtu  $[(\text{IPrAu})_2(\textit{para}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]^+$  je vazba  $\text{Au}_2\text{C}$  stabilizována (Schéma 9).

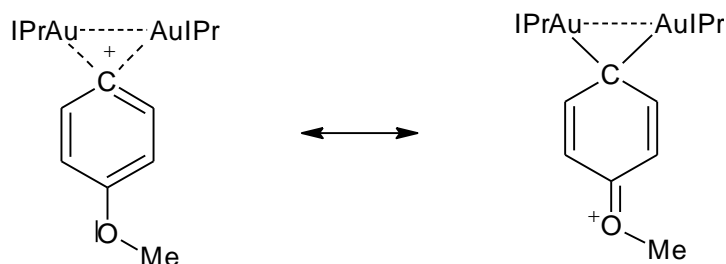


Schéma 9. Rezonanční struktury kationtu  $[(\text{IPrAu})_2(\textit{para}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]^+$ .

Jediný odlehlý výsledek byl obdržen v případě substituce benzenového jádra kyano skupinou. Možné vysvětlení této skutečnosti spočívá v tom, že kationt  $[(\text{IPrAu})_2(\text{para-C}_6\text{H}_4\text{CN})]^+$  má jinou strukturu, než se očekávalo. Při reakci s  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  se kyanofenylboronová kyselina může koordinovat k zlatnému komplexu prostřednictvím NC-skupiny, nedochází proto pravděpodobně ke vzniku geminálně diaurovaného komplexu (Schéma 10). Komplex je navíc stabilizován rezonancí a proto je vysoce stabilní.

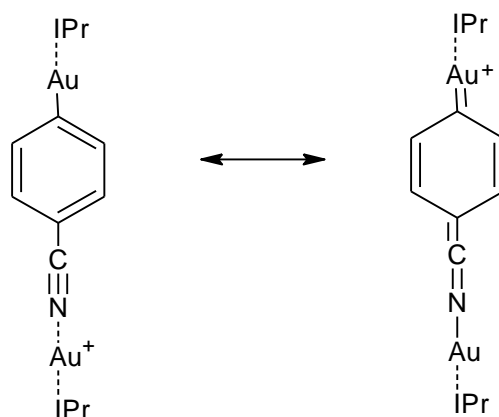


Schéma 10. Rezonanční struktury kationtu  $[(\text{IPrAu})_2(\text{para-C}_6\text{H}_4\text{CN})]^+$ .

Z experimentálně stanovených  $AE$  fragmentace vazby  $\text{Au}_2\text{C}$  pro *ortho*-substituované arylboronové kyseliny vyplývá, že tyto komplexy jsou méně stabilní. To je důsledkem stérického bránění mezi substituentem v *ortho*- poloze a objemnými ligandy IPr. Kladný indukční efekt skupiny  $-\text{CH}_3$  v *ortho*- poloze je téměř shodný s efektem v *para*- poloze (rozdíl efektů je v Tab. 4). U kyano skupiny lze snížení stability komplexu při umístění substituentu do polohy *ortho*- vysvětlit snadnější migrací ligandu z jednoho atomu zlata na druhý. V případě *para*- substituovaného derivátu muselo dojít k přesunu zlata z  $-\text{CN}$  substituentu směrem k aurovanému uhlíku.

U *meta*- substituovaných derivátů očekáváme nejmenší efekt substituentů, protože by se měla minimálně projevovat rezonance. U methyl-substituovaného kationtu skutečně dochází k snížení efektu a určená hodnota  $AE$  je shodná s hodnotou změřenou pro nesubstituovaný kation. V případě komplexu odvozeného od *meta*-kyanoarylboronové kyseliny také nedochází k stabilizaci kationtu rezonancí, a proto je jeho stabilita v porovnání s komplexem  $[(\text{IPrAu})_2(\text{para-C}_6\text{H}_4\text{CN})]^+$  nižší. Překvapivě pro komplex se substituentem  $-\text{NO}_2$  v poloze *meta*- byla získána nižší  $AE$  fragmentace než u derivátu s nitro-skupinou v poloze *para*-. Destabilizující efekt nitro-skupiny by v poloze *meta*- měl být nejmenší a proto bychom očekávali nejvyšší vazebnou energii. Možné vysvětlení je, že struktura kationtů

$[(\text{IPrAu})_2\text{ortho}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$  a  $[(\text{IPrAu})_2\text{para}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$  také neodpovídá *gem*-diaurovanému komplexu. Ve struktuře těchto dvou kationtů je jeden atom zlata navázaný na uhlík, a druhý na kyslík. Struktura kationtu  $[(\text{IPrAu})_2\text{meta}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$  potom odpovídá předpokládané struktuře a obsahuje dva atomy zlata geminálně vázané na uhlík.

Výsledný trend vazebných energií (*AEs*) u nitro-substituovaných fenyl diaurovaných kationtů je tedy daný rozdílem struktur. U *para*- a *ortho*-substituovaného kationtu je zřejmě stabilnější izomer, ve kterém jeden kation zlata interaguje s negativně nabitou nitro-skupinou. Negativní náboj na skupině je spojen s její pozicí v poloze *para*- nebo *ortho*- (Schéma 8). Snížení vazebné energie (*AE*) u *ortho*-derivátu je dáno *ortho*-efektem jako v případě kyano-substituovaných kationtů. To znamená, že přesun IPr ligandu z jednoho atomu zlata na druhý je snadnější, když je druhé zlato vázáno na substituent v poloze *ortho*-. U *meta*-derivátů je nitro-skupina nejméně bohatá na elektrony a zřejmě je tím pádem stabilnější *gem*-diaurovaná struktura. Vazebná energie je tedy sice nižší než energie určená experimentálně pro *para*-derivát, ale byla by vyšší pokud by se i pro *para*-derivát tvořil (méně stabilní) *gem*-diaurovaný izomer.



## 5. Experimentální část

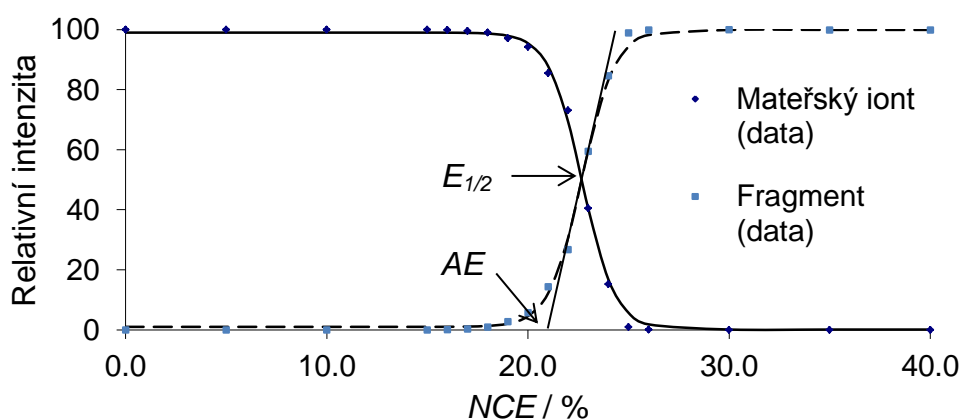
### 5.1 Obecné postupy a chemikálie

Měření hmotnostních spekter bylo provedeno na přístroji Finnigan LCQ Deca. Přístroj obsahuje ESI zdroj sestávající se z rozprašovací jednotky (typická průtoková rychlost 3  $\mu\text{l/min}$ , sprejovací napětí 6 kV) s dusíkem jako sušícím plynem. Následuje vyhřívaná přenosová kapilára (200°C), první sada čoček, která určuje měkkost nebo tvrdost ionizace, dva přenosové oktopóly a Paulova iontová past. Ionty jsou detegovány elektronovým násobičem.<sup>22</sup>

CID experimenty byly provedeny aplikací střídavého napětí na koncové elektrody pasti pro vyvolání srážky vybraných iontů s kolizním plynem (helium). Perioda excitace pro CID experimenty byla 30 ms, parametr záhytu  $q_z=0,25$ .

Výsledkem CID experimentů jsou rozpadové křivky vybraných mateřských iontů. Příkladem je rozpadová křivka kationtu  $[(\text{IPrAu})_2\text{Ph}]^+$  (Graf 4). Body odpovídají experimentálním hodnotám, linie jsou sigmoidální funkce pro analýzu.  $[(\text{IPrAu})_2\text{Ph}]^+$  podléhá fragmentaci na  $[(\text{IPr})_2\text{Au}]^+$  za disociace vazby  $\text{Au}_2\text{C}$ . Stopy  $[(\text{IPr})_2\text{Au}]^+$  se začínají objevovat při energii 16% *NCE*, při 30% *NCE* ve spektru přestává být přítomen mateřský iont  $[(\text{IPrAu})_2\text{Ph}]^+$ . Prahové energie (*AE*) jsou odvozeny pomocí lineární extrapolace rostoucí části funkce v bodě  $E_{1/2}$  k ose energií. Použití lineární extrapolace ke stanovení *AEs* místo jednoduchého  $E_{1/2}$  snižuje vliv kinetického efektu. Při disociaci velkých iontů fragmentace probíhá pomaleji a hodnota  $E_{1/2}$  může být výrazně posunuta. Použití lineární extrapolace tento vliv snižuje.<sup>23</sup>

Graf 4. Rozpadový diagram  $[(\text{IPrAu})_2\text{Ph}]^+$



Pro převedení hodnot  $AE$  z jednotek normalizované kolizní energie ( $NCE$ ) do absolutní energetické škály je spektrometr kalibrován. Tato kalibrace zahrnuje korelaci naměřených hodnot pro vybrané ionty s teoreticky vypočítanými prahovými energiemi.<sup>24</sup>

Použité fenyloboronové kyseliny pocházely od firmy SIGMA-ALDRICH, komplex  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  (95%) od firmy Strem Chemicals.

## 5.2 Příprava reakční směsi

Měření se provádělo s *ortho*- *meta*- a *para*-substituovanými fenyloboronovými kyselinami. Reakční směs byla připravena smícháním 5  $\mu\text{mol}$  příslušné substituované fenyloboronové kyseliny a 1  $\mu\text{mol}$   $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  v 1 ml dichlormethanu (Obr. 7). Poté byla směs ponechána stát po dobu cca 20 minut.

Pro měření bylo 100  $\mu\text{l}$  připravené reakční směsi zředěno 1 ml acetonu. Každé měření bylo opakováno třikrát vždy s čerstvě připraveným vzorkem.

## 6. Závěr

Bakalářská práce byla zaměřená na studium vlivu elektronové struktury aryl ligandu na stabilitu komplexu s dvuelektronovou třicentrickou vazbou  $\text{Au}_2\text{C}$ . Komplexy tohoto typu jsou součástí katalytického cyklu mechanismu duální aktivace.

Geminálně diaurované komplexy byly připraveny reakcí zlatného komplexu  $[\text{IPrAu}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  s arylboronovými kyselinami  $\text{ArB}(\text{OH})_2$  nesoucími různé substituenty na benzenovém jádře ( $\text{Ar} = \textit{para}\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{para}\text{-NCC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{para}\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\textit{para}\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{para}\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{meta}\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{meta}\text{-NCC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{meta}\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{ortho}\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{ortho}\text{-NCC}_6\text{H}_4$ ,  $\textit{ortho}\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ).

Pro porovnání stability komplexů pomocí metod MS/MS byly odhadnuté prahové energie ( $AEs$ ) pro fragmentaci geminálně diaurovaných komplexů. Získané energie byly vyneseny do grafu oproti odpovídajícím Hammettovým  $\sigma$ -konstantám pro posouzení korelace elektronové struktury ligandu a stability vazby  $\text{Au}_2\text{C}$ .

V sérii experimentů s *para*-substituovanými arylboronovými kyselinami bylo potvrzeno, že komplexy s elektron-donorním substituentem na benzenovém jádře jsou stabilnější oproti referenčnímu komplexu bez substituentu na aryl ligandu. Nicméně pro nitro a kyano substituent se ukázalo, že struktura kationtu  $[(\text{IPrAu})_2(\textit{para}\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})]^+$  odpovídá dizlatnému komplexu, kde je jeden atom zlata vázaný na fenylový uhlík a druhý na daný substituent, a neobsahují vazbu  $\text{Au}_2\text{C}$ .

Pro komplexy se substituentem na aryl ligandu v poloze *ortho*- bylo prokázáno snížení  $AE$  fragmentace z důvodu *ortho*-efektu.

V případě komplexů odvozených od arylboronových kyselin s elektron-donorním substituentem v poloze *meta*- nedochází k stabilizaci kationtu rezonancí, a proto je jejich stabilita v porovnání se stabilitou komplexů se substituentem na aryl ligandu v poloze *para*- nižší. Stabilita *meta*-substituovaných komplexů s elektron-odtahujícími substituenty je také nižší než *para*-substituovaných komplexů, což je dáno nižším negativním nábojem na substituentu.

## **7. Poděkování**

Na závěr bych ráda poděkovala své školitelce prof. Mgr. Janě Roithové, Ph.D za vedení mé bakalařské práce a cenné rady. Jiří Schulzovi, Ph.D za pomoc při vypracování této práce, trpělivost a především za čas, který mi věnoval. Chtěla bych také poděkovat spolupracovníkům z laboratoře za všestrannou pomoc.

## 8. Literatura

1. <sup>1</sup> A. Stephen K. Hashmi, *Isr. J. Chem.*, **2013**, 53, 847.
2. <sup>2</sup> A. Stephen K. Hashmi, *Accounts of Chemical Research*, **2014**, 47, 729-730, 864-876.
3. <sup>3</sup> Seidel G., Christian W. Lehmann, Alois Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 8466–8470.
4. <sup>4</sup> Eloísa Jiménez-Núñez, Antonio M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3326–3350.
5. <sup>5</sup> David J. Gorin, Benjamin D. Sherry, F. Dean Toste, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3351–3357.
6. <sup>6</sup> Ine I. F. Boogaerts, Steven P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8858–8859.
7. <sup>7</sup> Mark D. Levin, F. Dean Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/ange.201402924.
8. <sup>8</sup> Fürstner A., Paul W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3410-3449.
9. <sup>9</sup> J. Roithová, Š. Janková, L. Jašíková, J. Váňa, S. Hybelbauerová, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8378-8382.
10. <sup>10</sup> Weber D., Tarselli A. M., Gagné M. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5733–5736.
11. <sup>11</sup> A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova, O. B. Afanassova, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 131 – 144.
12. <sup>12</sup> Heckler J. E., Zeller M., Hunter A. D., Gray T. D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5924-5928.
13. <sup>13</sup> Weber D., T. David Jones, Laura L. Adduci, Gagné M. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2452-2456.
14. <sup>14</sup> Schröder D., *Accounts of Chemical Research.* **2012**, 45, 1521 – 1532.
15. <sup>15</sup> Chen P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2832 – 2847.
16. <sup>16</sup> Roithová J., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 547-559.
17. <sup>17</sup> R. A. J. O’Hair, *Chem. Commun.*, **2006**, 1469-1481.
18. <sup>18</sup> Kebarle P., Verkerk U. H., *Mass Spectrometry Reviews*, **2009**, 28, 898– 917.
19. <sup>19</sup> Schröder D., Schwarz H., Schenk S., Anders E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5087–5090.
20. <sup>20</sup> Krista L. Vikse, Matthew A. Henderson, Allen G. Oliver, J. Scott McIndoe *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7412–7414.
21. <sup>21</sup> Y. Takahata, D. P. Chong, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2005**, 103, 509–515.
22. <sup>22</sup> Tintaru A., Roithová J., Schröder D., Jušinski I., Glasovac Z., Eckert-Maksić M., Charles L., *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 12097–12103.

23. <sup>23</sup> Emilie-Laure Zins, Claude Pepe, Detlef Schröder, *J. Mass. Spectrom.* **2010**, *45*, 1253–1260.
24. <sup>24</sup> Alexandra Tsybizova, Lubomír Rulíšek, Detlef Schröder, Tibor András Rokob, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 1171–1180.